

A2087

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年12月27日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-396344

[ST.10/C]:

[JP2001-396344]

出 願 人

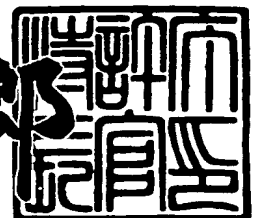
Applicant(s):

三菱化学株式会社

2002年10月22日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2002-3082770

【書類名】 特許願

【整理番号】 J07874

【提出日】 平成13年12月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07C 57/04

【発明の名称】 易重合性化合物の分析方法

【請求項の数】 8

【発明者】

 【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内

 【氏名】 矢田 修平

【発明者】

 【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内

 【氏名】 保坂 浩親

【発明者】

 【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内

 【氏名】 佐村 康彦

【特許出願人】

 【識別番号】 000005968

 【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100097928

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 岡田 数彦

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 003447

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

特 2 0 0 1 - 3 9 6 3 4 4

【包括委任状番号】 9004854

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 易重合性化合物の分析方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 易重合性化合物を含有するガスを採取管を経由して分析機器へ導入して分析する易重合性化合物の分析方法に於て、採取管として二重管を使用し、外管側に熱媒体を供給することを特徴とする易重合性化合物の分析方法。

【請求項 2】 易重合性化合物を含有するガスが 5 0℃以上の温度で凝縮するガスである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 易重合性化合物を含有するガスが、プロピレン又はイソブチレンを気相接触酸化して得られた反応ガスである請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】 易重合性化合物が（メタ）アクロレイン又は（メタ）アクリル酸である 1 ～ 3 の何れかに記載の方法。

【請求項 5】 易重合性化合物を含有するガスの温度をガスの露点以上に保持する請求項 1 ～ 4 の何れかに記載の方法。

【請求項 6】 易重合性化合物を含有するガスの温度を 8 0℃以上に保持する請求項 1 ～ 5 の何れかに記載の方法。

【請求項 7】 分析終了後、採取管の内側管に水蒸気を流通させて洗浄する請求項 1 ～ 6 の何れかに記載の方法。

【請求項 8】 分析を停止している間、採取管の内側管に空気または窒素ガスを流通させる請求項 1 ～ 7 の何れかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は易重合性化合物の分析方法に関する。詳しくは、本発明は、例えば、気相接触酸化反応により（メタ）アクロレイン及び（メタ）アクリル酸を製造する工程に於て、上記反応により得られる凝縮性および易重合性物質を含む反応生成ガスを採取して分析する方法であって、反応採取管内での反応生成ガスの凝縮および重合が防止され、長期安定且つ精度の高いオンライン分析方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来、上記の様な凝縮性および重合性物質を含む反応生成ガスを採取して分析する方法としては、反応生成ガス採取管を使用する方法、気液分離法、サンプリング容器法、センサー法などの方法が知られている。

【0003】

中でも、設備の簡便さや低コストの面から、反応生成ガス採取管を使用する方法が工業的に有利な方法である。反応生成ガス採取管としては、主に、電気ヒーター又はスチームトレースを巻回したステンレス製採取管が使用されている。

【0004】

しかしながら、電気ヒーターを巻回したステンレス製採取管の場合は、次の様な問題がある。すなわち、温度制御を行うために設置された熱電対部分については設定温度に制御されるが、電気ヒーターの巻き方や保温状態によっては温度分布が生じる。その結果、温度が低い部分では凝縮性物質の凝縮が生じて分析精度が低下する。更に、アクリル酸は気体では重合しにくい、液体では重合し易いことより、温度分布によって生じた温度が低い場所ではアクリル酸の凝縮および重合が起こり、そのまま稼働すると閉塞して分析不能となる。特に、採取管の長さが長いほど温度分布が大きくなるため、分析精度が低下し、採取管の閉塞が起こり易くなる。更に、分析時以外の時にも、採取管内で反応生成ガスが滞留するため、凝縮性および重合性物質が凝縮および重合し、採取管内に固着するため、採取管が閉塞する問題が生じる。

【0005】

また、スチームトレースを巻回したステンレス製採取管の場合は、細い採取管にスチームトレースを均一に巻くことが難しく、温度分布、特に低温部が生じやすい。そのため、この方法に於ても、上記の電気ヒーターを使用した場合と同様に、分析精度が低下し、採取管の閉塞が起こりやすく、長期的な運転は困難であり、工業的に満足のいく方法とは言い難い。

【0006】

特開平 8 - 2 5 9 4 8 8 号公報には、上記問題点を解決するため、内壁がフッ素系樹脂により構成された採取管が提案されている。しかしながら、内壁がフッ

素樹脂で構成された採取管は、内面がステンレス製の採取管よりも、凝縮した凝縮性物質の採取管内への固着防止に対しては効果があるものの、採取管に生じる温度分布の問題については依然未解決であり、分析精度が低い。更に、分析時以外の時にも採取管内で反応生成ガスが滞留し、凝縮性および重合性物質が凝縮および重合し、採取管内に固着して採取管が閉塞する問題は未解決である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、触媒の存在下で分子状酸素または分子状酸素含有ガスによりプロピレン又はイソブチレンを気相接触酸化して（メタ）アクロレイン及び（メタ）アクリル酸を製造する工程に於て、上記反応により得られる凝縮性および重合性物質を含む反応生成ガスを採取して分析する方法であって、反応生成ガス採取管内での反応生成ガスの凝縮および重合が防止され、長期安定且つ精度の高いオンライン分析方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、内側が採取管であり、外側に熱媒体を供給することが出来る二重管を介して反応生成ガスを分析機器まで導入する方法により、採取管に温度分布が生じず、分析精度を高くすることが出来ること、および、反応生成ガスを分析機器に導入後に採取管にスチームを流通させることにより、採取管に析出する高沸点生成物を取除くことが出来ることの知見を得た。

【0009】

本発明は、上記の知見に基づき完成されたものであり、その要旨は、易重合性化合物を含有するガスを採取管を経由して分析機器へ導入して分析する易重合性化合物の分析方法に於て、採取管として二重管を使用し、外管側に熱媒体を供給することを特徴とする易重合性化合物の分析方法に存する。そして、本発明の特に好ましい実施態様においては、分析終了後、採取管の内側管に水蒸気を流通させて洗浄し、更に分析を行わない期間、即ち易重合性化合物を含有するガスを採取していない間は、採取管内に空気や窒素などを流通させておく。

【 0 0 1 0 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明の分析方法は、易重合性化合物を含有するガスを採取管を経由して分析機器へ導入して分析する易重合性化合物の分析方法である。易重合性化合物を含有するガスとしては、好ましくは、50℃以上の温度で凝縮するガスであり、特に好ましくは、プロピレン又はイソブチレンを気相接触酸化して得られた反応ガスであり、具体的には、(メタ)アクロレイン又は(メタ)アクリル酸を含有するガスである。

【 0 0 1 1 】

なお、プロピレンの気相接触酸化によりアクロレイン及びアクリル酸が製造され、イソブチレンの気相接触酸化により、メタクロレイン及びメタクリル酸が製造される。

【 0 0 1 2 】

以下、アクロレイン及びアクリル酸を製造する工程に於て本発明を適用した場合を例として説明する。

【 0 0 1 3 】

気相接触酸化反応は、通常、固定床多管型反応器を使用し、Mo-B系複合酸化物触媒の存在下、プロピレンを酸化し、主にアクロレインを製造する前段反応と、前段反応で生成したアクロレインをMo-V系複合酸化物触媒の存在下で酸化してアクリル酸を製造する後段反応工程から成る。

【 0 0 1 4 】

工業化されているアクロレイン及びアクリル酸の製造方法の代表例としては、以下に説明するワンパス方式、未反応プロピレンリサイクル方式および燃焼廃ガスリサイクル方式があるが、本発明に於ては上記3つの方法を含めて、反応方式は限定されない。

【 0 0 1 5 】

(1) ワンパス方式：

この方式は、前段反応に於て、プロピレン、空気およびスチームを混合供給し、主としてアクロレインとアクリル酸に転化させ、この出口ガスを生成物と分離

することなく後段反応へ供給する方法である。このとき、前段出口ガスに加えて、後段反応で反応させるのに必要な空気およびスチームを後段反応へ供給する方法も一般的である。

【0016】

(2) 未反応プロピレンリサイクル方式：

この方式は、後段出口で得られたアクリル酸を含有する反応生成ガスをアクリル酸捕集装置に導き、アクリル酸を水溶液として捕集し、当該捕集装置側の未反応プロピレンを含有する廃ガスの一部を前段反応入口ガスに供給することにより、未反応プロピレンの一部をリサイクルする方法である。

【0017】

(3) 燃焼廃ガスリサイクル方式：

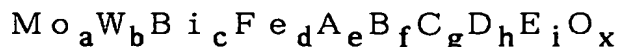
この方式は、後段出口で得られたアクリル酸を含有する反応生成ガスをアクリル酸捕集装置に導き、アクリル酸を水溶液として捕集し、当該捕集装置側の廃ガスを全量接触的に燃焼酸化させ、含有される未反応プロピレン等を主として二酸化炭素および水に変換し、得られた燃焼廃ガスの一部を前段反応入口ガスに添加する方法である。

【0018】

上記気相接触酸化反応に於て、主にアクロレインを製造する前段反応（オレフィンから不飽和アルデヒド又は不飽和酸への反応）で使用されるM o - B i 系複合酸化物触媒は、下記の一般式で表される化合物である。

【0019】

【化1】



【0020】

式中、M o はモリブデン、W はタングステン、B i はビスマス、F e は鉄、A はニッケル及びコバルトから選ばれる少なくとも一種の元素、B は、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムから選ばれる少なくとも一種の元素、C はアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも一種の元素、D は、リン、テルル、アンチモン、スズ、セリウム、鉛、ニオブ、マンガン、ヒ素、ホウ素お

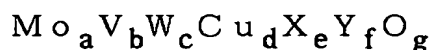
よび亜鉛から選ばれる少なくとも一種の元素、Eは、シリコン、アルミニウム、チタニウム及びジルコニウムから選ばれる少なくとも一種の元素、Oは酸素を表す。a、b、c、d、e、f、g、h、i及びxは、それぞれ、Mo、W、Bi、Fe、A、B、C、D、E及びOの原子比を表し、 $a = 12$ の場合、 $0 \leq b \leq 10$ 、 $0 < c \leq 10$ （好ましくは $0.1 \leq c \leq 10$ ）、 $0 < d \leq 10$ （好ましくは $0.1 \leq d \leq 10$ ）、 $2 \leq e \leq 15$ 、 $0 < f \leq 10$ （好ましくは $0.001 \leq f \leq 10$ ）、 $0 \leq g \leq 10$ 、 $0 \leq h \leq 4$ 、 $0 \leq i \leq 30$ 、xは各々の元素の酸化状態によって定まる数値である。

【0021】

上記気相接触酸化反応に於て、アクロレインを酸化してアクリル酸を製造する後段反応（不飽和アルデヒドから不飽和酸への反応）で使用されるMo-V系複合酸化物触媒は、下記の一般式で表される化合物である。

【0022】

【化2】



【0023】

式中、Moはモリブデン、Vはバナジウム、Wはタングステン、Cuは銅、Xは、Mg、Ca、Sr及びBaから選ばれる少なくとも一種の元素、Yは、Ti、Zr、Ce、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Nb、Sn、Sb、Pb及びBiから選ばれる少なくとも一種の元素、Oは酸素を表す。a、b、c、d、e、f及びgは、それぞれ、Mo、V、W、Cu、X、Y及びOの原子比を示し、 $a = 12$ の場合、 $2 \leq b \leq 14$ 、 $0 \leq c \leq 12$ 、 $0 < d \leq 6$ 、 $0 \leq e \leq 3$ 、 $0 \leq f \leq 3$ であり、gは各々の元素の酸化状態によって定まる数値である。

【0024】

本発明で使用する触媒は、押出し成型法または打錠成型法で成型された成型触媒でもよく、また、炭化ケイ素、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化チタン等の不活性な担体に触媒成分より成る複合酸化物を担持させてもよい。また、触媒の形状には特に制限はなく、球状、円柱状、リング状、不定形などの何れであってもよい。特にリング状触媒を使用した場合は、ホットスポット部における蓄熱の

防止に効果がある。反応管入口に充填される触媒は、下部に充填される触媒と組成および形状が同じであっても異なってもよい。

【 0 0 2 5 】

上記の触媒は、ホットスポットの発生防止のために、不活性希釈剤により希釈して使用することもある。触媒希釈用の不活性物質は、上記反応条件化で安定であり、原料物質および生成物と反応性が無い物資であれば特に制限されず、具体的には、アルミナ、シリコンカーバイド、シリカ、酸化ジルコニア、酸化チタン等、触媒の担体に使用される物質が好ましい。また、その形状は触媒と同様に制限は無く、球状、円柱状、リング状、不定形などの如何なる形状であってもよい。大きさは、反応管径および差圧を考慮して決定する。

【 0 0 2 6 】

本発明の分析方法に於て、製造ラインより反応生成ガスの一部を分岐させ、分析機器へ導入する際、内管（採取管）と熱媒体を供給できる外管とから成る二重管を介して反応生成ガスを分析機器まで導入する。この様な二重管を使用することにより、従来の採取管の保温のために使用されている電気ヒーター及びスチームトレースの使用では達成できなかった課題、すなわち、採取管の温度分布を防ぎ、反応生成ガスが露点以下になって惹起される凝縮性物質の凝縮、重合、更には閉塞を防止するという課題を解決することが出来る。二重管の材質は特に限定されないが、好適にはステンレスが使用される。

【 0 0 2 7 】

上記の採取管内の反応生成ガスの線速が小さいと採取管が閉塞しやすいので、本発明では、採取管内のガス速度は、通常 $0.1 \sim 2 \text{ m/秒}$ 、好ましくは $0.3 \sim 1 \text{ m/秒}$ とするのがよい。

【 0 0 2 8 】

また、分析機器、特にガスクロマトグラフィーに必要とされるサンプル量は極少量であり、採取管内のガス速度を上げると共に採取管内の反応生成ガスによる置換時間を短縮するために、採取管の内径は、通常 $1 \sim 20 \text{ mm}$ 、好ましくは $3 \sim 10 \text{ mm}$ とされる。

【 0 0 2 9 】

熱媒体としては、例えばグリセリン、トリエチレングリコール等の有機媒体、シリコンオイル、スチーム等の無機媒体の何れでもよく、簡便さの点からスチームが好ましく使用される。熱媒体により、採取管の温度分布を小さくすることが出来、その結果、採取管全部を反応生成ガスの露点以上にすることが出来る。なお、反応条件によって反応生成ガスの露点は変化するが、通常80℃以上、好ましくは120℃以上、更に好ましくは150℃以上に反応生成ガスを保持すれば、凝縮性物質の凝縮が起こらない。なお、本発明に於て「露点」とは、ガスの温度を下げた場合に、重合性物質、水分などの何らかの物質の凝縮が認められる温度を意味する。露点の上限は、特に制限は無いが、通常300℃以下である。

【0030】

反応生成ガス中には高沸点の生成物が微量に含まれている。この高沸点生成物は、本発明の二重管を使用した温度制御を行っても採取管内で析出することがある。しかしながら、析出量が少ない段階ならば、スチームを流通させることにより取り除くことが出来る。また、二重管を使用した温度制御を行っているにもかかわらず、何らかの要因で反応生成ガスが採取管内で凝縮、重合したとしても、スチームを流通させることによって除去することが出来る。従って、反応生成ガスが分析機器へ導入され、分析が終了した後、反応生成ガスの導入を止め、直ちに採取管下流側から反応器側に向かって採取管の内側管に水蒸気を流通させて洗浄することが好ましい。

【0031】

上記の水蒸気洗浄の後、分析を停止している間、採取管の内側管に空気または窒素ガスを流通させるのが好ましい。なお、上記の洗浄時または分析停止中の水蒸気、空気、窒素などの流通は、分析対象物を採取する際と逆の方向に行う、即ち逆流させると、洗浄や滞留防止効果が高くなり好ましい。

【0032】

反応生成ガスの分析機器は、特に限定されず、ガスクロマトグラフィー、分光分析計（紫外、赤外、近紫外、マイクロ波等）の何れも使用することが出来る。コストや操作性の観点から、ガスクロマトグラフィーが好ましく使用される。

【0033】

本発明の分析方法を有する一連の操作は、例えば、次の表に示す通りであり、これらは自動的に行うことも出来る。更に、このシステムの応用として、酸化反応器のスタートアップ及び定常運転時の最適運転化も自動化できる。

【 0 0 3 4 】

【表 1】

- (1) 製造ラインより反応生成ガスの一部を分岐し、外管には熱媒体が供給されて反応生成ガスの露点以上に温度が保持された二重管を介して分析機器まで導入する反応生成ガス採取工程および分析工程；
- (2) 反応生成ガスを分析機器等に導入した後に反応生成ガスの流通を止め、採取管下流側から反応器側に向けてスチームを逆流させることにより採取管を洗浄するスチーム洗浄工程；
- (3) スチームによる洗浄後、採取管に反応生成ガスを流通させない時に、採取管下流側から空気または窒素を逆流させるパージ工程；
- (4) 反応生成ガスの抜き出し箇所の切り替え（例えば、前段反応器から後段反応器）工程；
- (5) コンピューターで複数個の切り替えバルブを制御することにより、上記の(1)～(4)工程を自動的に行う繰り返し工程

【 0 0 3 5 】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【 0 0 3 6 】

実施例 1：

前段反応器および後段反応器として、内径が 27 mm、長さ 5 m のステンレススチール製の二重管構造の反応器を使用し、熱媒体として溶融アルカリ金属硝酸塩（ナイトー）を供給して反応器の温度を均一に制御した。前段反応器には、常法に従った方法により調製した Mo-Bi-Fe 系複合酸化物触媒 1.5 L を充填し、後段反応器には常法に従った方法により調製した Mo-V-Sb 系複合酸化物触媒 1.2 L を充填した。

【0037】

前段反応器にプロピレン7mol%、空気70mol%、スチーム23mol%から成る原料ガスを空間速度 1000 hr^{-1} で流通させ、前段反応出口ガスをそのまま後段反応器へ流通させ、2段酸化を行うことによりアクリル酸を連続的に製造した。前段反応温度（熱媒温度）は 330°C 、後段反応温度（熱媒温度）は 270°C であり、前段反応器と後段反応器の連結部分は 250°C に保持した。

【0038】

前段反応出口配管および後段反応器出口配管の夫々に内径3mmのステンレス製採取管が挿入された外径10mmの二重管を設置し、更に、ガスクロマトグラフィーに接続した。採取管の長さは30mであり、外管側に 120°C のスチームを供給した。二重管の外側は厚さ30mmの保温材で被覆した。

【0039】

なお、このガスクロマトグラフィー分析システムは、複数の切り替えバルブを有しており、時間設定をすることにより自動的に分析箇所の切り替え、反応生成ガスの置換・導入、分析、採取管のスチーム洗浄、空気洗浄を行うことが出来る。具体的な操作は次の表2に示す通りである。

【0040】

【表2】

- (a) 前段または後段反応器出口に設置した採取管を反応生成ガスで置換する工程；
- (b) 反応生成ガスをガスクロマトグラフィーへ導入し、分析し、データ処理する工程；
- (c) 反応生成ガスの導入を止め、採取管をスチーム洗浄する工程；
- (d) 採取管を空気パージする工程

【0041】

前段出口ガス分析から後段出口ガス分析のインターバル時間は1時間、後段分析から前段分析へのインターバル時間は2時間として100日間の連続運転を行った。前段出口ガス分析および後段出口ガス分析における炭素バランスは96～97%で低下傾向は認められず、採取管の閉塞もなかった。

【 0 0 4 2 】

比較例 1 :

実施例 1 において、反応生成ガス採取管として、内径 3 mm のステンレス製管を使用し、採取管の外側にスチームトレースを巻回し、120℃ のスチームを流通させ、更に、厚さ 150 mm の保温材でその外側を被覆し、反応生成ガスを分析機器等へ導入した後に採取管のスチーム洗浄および空気パージを行わなかったこと以外は、実施例 1 と同様の方法で分析を行った。分析開始翌日に後段出口ガス分析の炭素バランスが低下し始め、分析開始 3 日後に前段出口ガス分析の炭素バランスが低下し始めた。更に、5 日後に後段分析ラインが閉塞し、10 日後に前段分析ラインが閉塞した。

【 0 0 4 3 】

比較例 2 :

比較例 1 において、反応生成ガス採取管として、内径 3 mm のステンレス製管を使用し、採取管の外側に電気ヒーターを巻回し、その外側を厚さ 150 mm の保温材で被覆し、採取管の長さの中間部分に熱電対を設置し、この温度が 120℃ に成る様に調節した以外は、比較例 1 と同様の方法で分析を行った。分析開始 3 日後に、後段ガス分析の炭素バランスが低下し始め、5 日後に前段分析の炭素バランスが低下し始めた。更に、10 日後に後段分析ラインが閉塞し、15 日後に前段分析ラインが閉塞した。

【 0 0 4 4 】

【発明の効果】

本発明の易重合性化合物の分析方法は、反応生成ガス採取管内での反応生成ガスの凝縮および重合が防止され、長期安定且つ精度の高いオンライン分析方法であり、その工業的価値は高い。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】凝縮性および重合性物質を含む反応生成ガスを採取して分析する方法であって、反応生成ガス採取管内での反応生成ガスの凝縮および重合が防止され、長期安定且つ精度の高いオンライン分析方法を提供する。
を提供する。

【解決手段】易重合性化合物を含有するガスを採取管を経由して分析機器へ導入して分析する易重合性化合物の分析方法に於て、採取管として二重管を使用し、外管側に熱媒体を供給する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005968]

1. 変更年月日	1994年10月20日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
氏 名	三菱化学株式会社